

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-207066

(43)Date of publication of application : 16.08.1990

(51)Int.Cl.

C07C243/38

A01N 37/28

(21)Application number : 01-028131

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 07.02.1989

(72)Inventor : HAGA TAKAHIRO
 TOKI TADAAKI
 KOYANAGI TORU
 YOSHIDA KIYOMITSU
 YAMAMOTO KAZUHIRO
 MORITA MASAYUKI

(54) HYDRAZINE-BASED COMPOUND, PRODUCTION THEREOF AND CONTROLLER AGAINST HARMFUL ANIMAL CONTAINING SAME

(57)Abstract:

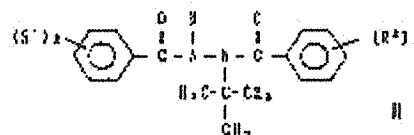
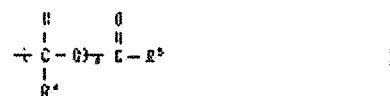
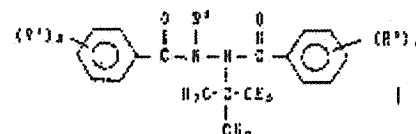
NEW MATERIAL: A hydrazine-based compound shown by formula I [R1 and R2 are each independent halogen or alkyl which may be replaced with halogen atom; l and m are each independent 0-5; R3 is group shown by formula II (R4 is H, alkyl or phenyl; R5 is H, alkyl, alkoxy or phenyl; n is 0 or 1) or 1,3-dioxolen-2-one-4-ylmethyl group].

EXAMPLE: Pivalic acid

2-t-butyl-2-(3,5-dimethylbenzoyl)-1-(4-ethylbenzoyl)hydrazinomethyl.

USE: Useful as a controller for harmful animals. Controlling acarids such as two-spotted spider mite, agricultural insect pests such as diamondback moth and sanitary insect pests such as cockroach and having high safety to useful components including useful insects not eating beneficial plants and to useful organisms in water.

PREPARATION: A compound shown by formula III is reacted with a compound shown by formula IV to give a compound shown by formula I.



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑭ Int.Cl.⁵C 07 C 243/38
A 01 N 37/28

識別記号

庁内整理番号

8318-4H
6779-4H

⑮ 公開 平成2年(1990)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑯ 発明の名称 ヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤

⑰ 特 願 平1-28131

⑱ 出 願 平1(1989)2月7日

⑲ 発 明 者 芳 賀 隆 弘 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 土 岐 忠 昭 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 小 柳 徹 滋賀県草津市西浜川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号
最終頁に続く

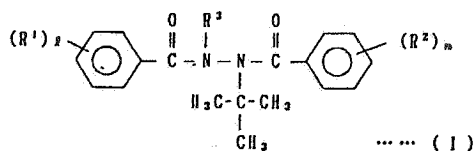
明 細 書

1. 発明の名称

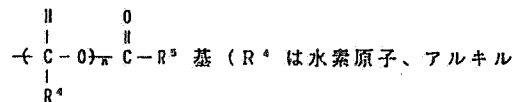
ヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



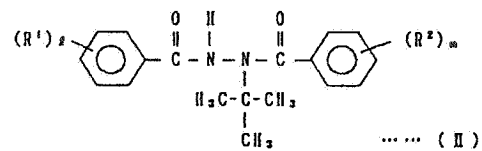
(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 ℓ 及び m は各々独立して0~5の整数であり、 R^3 は



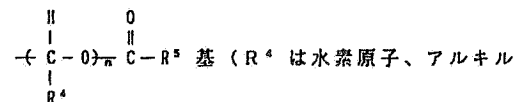
基又はフェニル基であり、 R^5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、 n

は0又は1である) 又はアルキル基で置換されてもよい1, 3-ジオキソレン-2-オン-4-イルメチル基である) で表わされるヒドラジン系化合物。

2. 一般式(II)

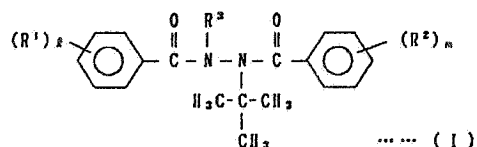


(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 ℓ 及び m は各々独立して0~5の整数である) で表わされる化合物と

一般式(III) $R^3 \text{---} \text{H}_a \text{ } \dots\dots (III)$ (式中、 R^3 は

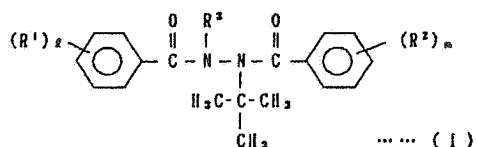
基又はフェニル基であり、 R^5 は水素原子、アル

キル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、 n は0又は1である)又はアルキル基で置換されてもよい1, 3-ジオキソレン-2-オン-4-イルメチル基であり、 Ha はハロゲン原子である]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

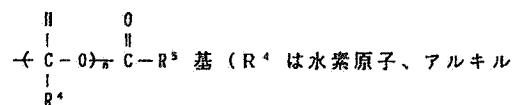


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a および m は前述の通りである)で表わされるヒドラジン系化合物の製造方法。

3. 一般式(1)



ヒドラジン系化合物は、例えば特開昭62-263150号、特開昭63-267752号、などによって殺虫剤の有効成分として有用であることが知られている。しかし、上記公報には、 N,N' -ジベンゾイルヒドラジンを構成する2つの窒素原子の一方の窒素原子に α -ブチル基を、他方の窒素原子に

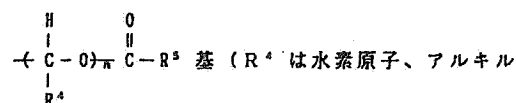


基又はフェニル基であり、 R^3 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、 n は0又は1である)又はアルキル基で置換されてもよい1, 3-ジオキソレン-2-オン-4-イルメチル基を有する下記一般式(1)で表わされる特定のヒドラジン系化合物は開示されていない。本発明は特定のヒドラジン系化合物が高い有害動物防除効果を示すとの知見に基づく。

(発明の開示)

本発明は、下記一般式(1)で表わされるヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを

(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 a 及び m は各々独立して0~5の整数であり、 R^3 は



基又はフェニル基であり、 R^5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、 n は0又は1である)又はアルキル基で置換されてもよい1, 3-ジオキソレン-2-オン-4-イルメチル基である]で表わされるヒドラジン系化合物を有効成分として含有することを特徴とする有害動物防除剤。

3. 発明の詳細な説明

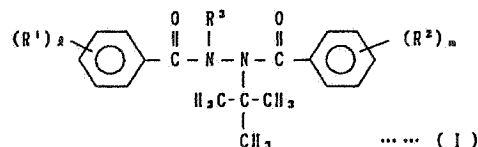
(産業上の利用分野)

本発明は、新規なヒドラジン系化合物、それらの製造方法及びそれらを含有する有害動物防除剤に関する。

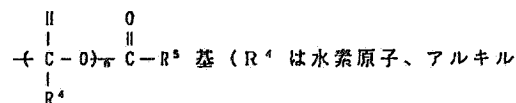
(先行技術及び発明に至った経緯)

含有する有害動物防除剤に関する。

一般式(1)



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、ハロゲン原子又はハロゲン原子で置換されてもよいアルキル基であり、 a 及び m は各々独立して0~5の整数であり、 R^3 は



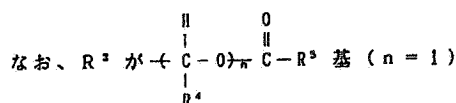
基又はフェニル基であり、 R^5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、 n は0又は1である)又はアルキル基で置換されてもよい1, 3-ジオキソレン-2-オン-4-イルメチル基である]。

前記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^3$ に含まれるア

アルキル基並びに R^3 に含まれるアルコキシ基のアルキル部分としては、炭素数1~6のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、などが挙げられ、それらは直鎖又は枝分れ脂肪鎖の構造異性のもを含む。

R^1 及び R^2 に含まれるハロゲン原子としては、例えば弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子が挙げられる。

$(R^1)_l$ 及び $(R^2)_m$ の整数 l 及び m が2~5のとき、 R^1 及び R^2 は互いに同一のもの又は相異なるものであってもよい。



でかつ R^4 がアルキル基又はフェニル基のとき、前記一般式(1)で表わされる化合物には、 R^4 に結合する炭素原子を不斉炭素として光学異性体が存在する。

前記一般式(1)で表わされる化合物は、例えば下記の製法によって製造することができる。

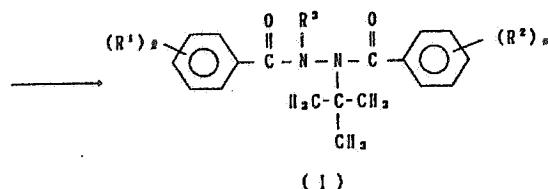
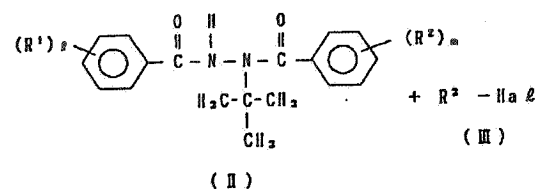
素類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどの非プロトン性極性溶媒、などが挙げられる。

また、酸受容体としては、例えば水素化ナトリウム、水素化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機塩基； n -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、フェニルリチウムなどの有機リチウム化合物、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基、などが挙げられる。

次に前記一般式(1)で表わされる本発明化合物の具体的製造例の一例を記載する。

合成例1 ビバリン酸 2- t -ブチル-2-(3,5-ジメチルベンゾイル)-1-(4-エチルベンゾイル)ヒドラジノメチル(化合物No.1)の合成

1.0gの4-エチル安息香酸 2- t -ブチル-2-(3,5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジドを



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 l 及び m は前述の通りであり、 $\text{H} \text{a} \text{ } l$ はハロゲン原子である)

上記反応は通常、溶媒及び酸受容体の存在下、反応温度-100~+150℃、望ましくは-80~+100℃、反応時間0.1~2.4時間、望ましくは0.2~3時間で行なわれる。

溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、シクロヘキサンなどの環状又は非環状脂肪族炭化水

素類；ジメチルホルムアミドに溶解し、そこへ60%水素化ナトリウムの鉱油分散物0.12gを徐々に添加した。添加後反応液を室温で30分間攪拌し、続いてビバリン酸クロロメチルエステル0.43gを徐々に滴下した。滴下終了後反応液を70℃で30分間攪拌して反応を終了した。反応終了後、反応物を水中に投入し酢酸エチルで抽出した。続いて無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して融点116~118℃の目的物(化合物No.1)0.99gを得た。

合成例2 4-エチル安息香酸 1-アセチル 2- t -ブチル-2-(3,5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジド(化合物No.4)の合成

1.0gの4-エチル安息香酸 2- t -ブチル-2-(3,5-ジメチルベンゾイル)ヒドラジドを7mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液を0℃以下に冷却し、そこへ1.6モル濃度の n -ブチルリチウムの n -ヘキサン溶液1.8mlを徐々に

また、必要に応じて他の農薬、例えば殺虫剤、殺ダニ類、殺線虫剤、殺菌剤、抗ウィルス剤、誘引剤、除草剤、植物成長調整剤などと混用、併用することができ、この場合に一層優れた効果を示すこともある。

例えば、殺虫剤、殺ダニ剤、或いは殺線虫剤として、 $O-(4\text{-ブロモ}-2\text{-クロロフェニル})$ O -エチル S -プロピル ホスホロチオエート、 $2,2$ -ジクロロビニルジメチル ホスフェート、エチル 3 -メチル- 4 -(メチルチオ)フェニル イソプロピルホスホロアミデート、 O 、 O -ジメチル O - 4 -ニトロ- m -トリル ホスホロチオエート、 O -エチル O - 4 -ニトロフェニル フェニルホスホノチオエート、 O 、 O -ジエチル O - 2 -イソプロピル- 6 -メチルピリミジン- 4 -イル ホスホロチオエート、 O 、 O -ジメチル O -($3,5,6$ -トリクロロ- 2 -ピリジル) ホスホロチオエート、 O,S -ジメチルアセチルホスホロアミドチオエート、 O -($2,4$ -ジクロロフェニル) O -エチル S -プロピル

スホロジチオエートなどの有機リン酸エステル系化合物；1-ナフチル メチルカーバメート、2-イソプロポキシフェニル メチルカーバメート、2-メチル-2-(メチルチオ)プロピオンアルデヒド O-メチルカルバモイルオキシム、2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチルベンゾフラン-7-イルメチルカーバメート、ジメチル N,N'-[チオビス{(メチルイミノ)スルホニルオキシ}]ビスエタニミドチオエート、S-メチルN-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート、N,N-ジメチル-2-メチルカルバモイルオキシイミノ-2-(メチルチオ)アセトアミド、2-(エチルチオメチル)フェニル メチルカーバメート、2-ジメチルアミノ-5,6-ジメチルピリミジン-4-イル ジメチルカーバメート、S,S'-2-ジメチルアミノトリメチレンビス(チオカーバメート)などのカーバメート系化合物；2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、4-クロロフェニル-2,4,5-トリクロロフェニル スルホンなど

の有機塩素系化合物；トリシクロヘキシルザン
 ヒドロキシドのような有機金属系化合物；(RS)
 - α -シアノ-3-フェノキシベンジル(RS)
 -2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチ
 レート、3-フェノキシベンジル(IRS)-シ
 ス、トランス-3-(2,2-ジクロロビニル)-
 2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート、
 (RS)- α -シアノ-3-フェノキシベンジル
 (IRS)-シス、トランス-3-(2,2-ジク
 ロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカ
 ルボキシレート、(S)- α -シアノ-3-フェ
 ノキシベンジル(IR)-シス-3-(2,2-ジ
 プロモビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパン
 カルボキシレート、(RS)- α -シアノ-3-フ
 フェノキシベンジル(IRS)-シス、トランス
 -3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロ
 ペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボ
 キシレート、4-メチル-2,3,5,6-テトラフル
 オロベンジル-3-(2-クロロ-3,3,3-トリ
 フルオロ-1-プロペン-1-イル)-2,2-ジ

メチルシクロプロパンカルボキシレートなどのビ
レスロイド系化合物； 1 - (4 - クロロフェニル)
- 3 - (2,6 - ジフルオロベンゾイル) ウレア、
1 - (3,5 - ジクロロ - 4 - (3 - クロロ - 5 -
トリフルオロメチル - 2 - ビリジリオキシ) フェ
ニル) - 3 - (2,6 - ジフルオロベンゾイル) ウ
レア、 1 - (3,5 - ジクロロ - 2,4 - ジフルオロ
フェニル) - 3 - (2,6 - ジフルオロベンゾイル)
ウレアなどのベンゾイルウレア系化合物； 2 -
tert - ブチルイミノ - 3 - イソプロピル - 5 - フ
エニル - 3,4,5,6 - テトラヒドロ - 2 H - 1,3,5
- チアジアジノン - 4 - オン、トランス - (4 - ク
ロロフェニル) - N - シクロヘキシル - 4 - メチ
ル - 2 - オキソチアゾリジノン - 3 - カルボキサ
ミド、N - メチルビス (2,4 - キシリルイミノメ
チル) アミン、N' - (4 - クロロ - o - トリル)
- N, N - ジメチルホルムアミジンなどの化合物；
イソプロピル - (2 E, 4 E) - 11 メトキシ -
3,7,11 - トルメチル - 2,4 - ドデカジエノエート
のような幼若ホルモン様化合物；またその他の化

合物として、ジニトロ系化合物、有機硫黄化合物、尿素系化合物、トリアジン系化合物、ピリダジノン系化合物などが挙げられる。更に、BT剤、昆虫病原ウィルス剤などのような微生物農薬などと、混用併用することもできる。

例えば、殺菌剤としては、S-ベンジル O、O-ジイソプロピル ホスホロチオエート、O-エチル S,S-ジフェニル ホスホロジチオエート、アルミニウムエチル ハイドロゲン ホスホネートなどの有機リン系化合物；4,5,6,7-テトラクロロフタリド、テトラクロロイソフタロニトリルなどの有機塩素系化合物；マンガニースエチレンビス（ジチオカーバメート）の重合物、ジシクエチレンビス（ジチオカーバメート）の重合物、ジシクとマンガニース エチレンビス（ジチオカーバメート）との錯化合物、ジジシク ビス（ジメチルジチオカーバメート）-エチレンビス（ジチオカーバメート）、ジシクプロピレンビス（ジチオカーバメート）の重合物などのジチオカーバメート系化合物；3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N

-(トリクロロメタンスルフェニル)フタルイミド、3a,4,7,7a-テトラヒドロ-N-(1,1,2,2-テトラクロロエタンスルフェニル)フタルイミド、N-(トリクロロメチルスルフェニル)フタルイミドなどのN-ハロゲノチオアルキル系化合物；3-(3,5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2,4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド、(RS)-3-(3,5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ビニル-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン、N-(3,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシミドなどのジカルボキシミド系化合物；メチル 1-(ブチルカルバモイル)ベンズイミダゾール-2-イル カーバメート、ジメチル 4,4'-(o-フェニレン)ビス(3-チオアロファネート)などのベンズイミダゾール系化合物；1-(4-クロロフェノキシ)-3,3-ジメチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタノン、1-(ビフェニル-4-イルオキシ)-3,3-ジメチル-1-(1

H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)ブタン-2-オール、1-(N-(4-クロロ-2-トリフルオロメチルスルフェニル)-2-プロポキシアセトイミドイル)イミダゾール、1-(2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-エチル-1,3-ジオキサラン-2-イルメチル)1H-1,2,4-トリアゾール、1-(2-(2,4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1,3-ジオキサラン-2-イルメチル)-1H-1,2,4-トリアゾール、1-(2-(2,4-ジクロロフェニル)ベンチル)-1H-1,2,4-トリアゾールなどのアゾール系化合物；(±)-2,4'-ジクロロ- α -(ピリミジン-5-イル)ベンズヒドリルアルコール、2,4'-ジフルオロ- α -(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンズヒドリルアルコールなどのカルビノール系化合物；3'-イソプロポキシ-o-トリルアニリド、 α , α , α -トリフルオロ-3'-イソプロポキシ-o-トリルアニリドなどのベンズアニリド系化合物；メチルN-(2-メトキシアセチル)-N-(2,6-キシ

リル)-DL-アラニネートのようなアシルアラニン系化合物；3-クロロ-N-(3-クロロ-2,6-ジニトロ-4- α , α , α -トリフルオロトリル)-5-トリフルオロメチル-2-ビリジナミンのようなビリジナミン系化合物；またその他の化合物としてピペラジン系化合物、モルフォリン系化合物、アントラキノン系化合物、キノキサリン系化合物、クロトン酸系化合物、スルフェン酸系化合物、尿素系化合物、抗生物質などが挙げられる。

本発明の有害動物防除剤は種々の害虫、有害なダニ類及びその他有害動物の防除に有効であり、施用は一般に1~20,000ppm、望ましくは20~2,000 ppmの有効成分濃度で行なう。これらの有効成分濃度は、製剤の形態及び施用する方法、目的、時期、場所及び害虫の発生状況等によって適当に変更できる。例えば水生有害虫の場合、上記濃度範囲の薬液を発生場所に散布しても防除できることから、水中での有効成分濃度範囲は上記以下である。

単位面積当たりの施用は10a当たり、有効成分化合物としては約0.1~5,000g、好ましくは5~1,000gが使用される。しかし、特別の場合にはこれらの範囲を逸脱することも可能である。

本発明の化合物を含有する種々の製剤、またはその希釈物の施用は、通常一般に行なわれている施用方法、即ち散布（例えば散布、噴霧、ミスティング、アトマイジング、水面施用等）、土壌施用（混入、灌注等）、表面施用（塗布、粉衣、被覆等）、浸漬毒餌等により行なうことができる。またいわゆる超高濃度少量散布法（ultra low-volume）により施用することもできる。この方法においては、活性成分を100%含有することが可能である。

試験例1 ハスモンヨトウ殺虫試験

有効成分化合物のそれぞれ製剤品を水に分散させ、800ppmの濃度に調整した薬液に、キャベツの葉片を約10秒間浸漬し、風乾した。直径9cmのペトリ皿に湿った濾紙を敷き、その上に風乾した葉片を置いた。そこへ2~3令のハスモンヨ

トウ幼虫を放ち、ふたをして26℃の照明付恒温器内に放置した。放虫後5日目に生死を判定し、下記計算式により死虫率を求めた。

$$\text{死虫率}(\%) = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

前記化合物No1、4、5、6、7、9及び10はいずれも死虫率100%を示した。

試験例2 コナガ試験

2~3令のハスモンヨトウを2~3令のコナガに代えること以外は、前記試験例1の場合と同様にして試験を行ない死虫率を求めた。前記化合物No7及び10は死虫率100%を示し、また化合物No1は死虫率90%を示した。

次に本発明の製剤例を記載するが、本発明における化合物、配合割合、剤型などは記載例のみに限定されるものではない。

製剤例1

(イ) 化合物No1	20重量部
(ロ) カオリン	72重量部
(ハ) リグニンスルホン酸ソーダ	8重量部

1の重量割合で混合し、水和剤とする。

製剤例5

(イ) 化合物No1	40重量部
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェノール フォスフェートトリエタノールアミン	2重量部
(ハ) シリコーン	0.2重量部
(ニ) ザンサンガム	0.1重量部
(ホ) エチレングリコール	5重量部
(ヘ) 水	52.7重量部

以上のものを均一に混合、粉碎してフロアブル剤とする。

製剤例6

(イ) 化合物No1	50重量部
(ロ) オキシレーテッドポリアルキルフェニル フォスフェートトリエタノールアミン	2重量部
(ハ) シリコーン	0.2重量部
(ニ) 水	47.8重量部

以上のものを均一に混合、粉碎した原液に更に

以上のものを均一に混合して水和剤とする。

製剤例2

(イ) 化合物No1	5重量部
(ロ) タルク	95重量部

以上のものを均一に混合して粉剤とする。

製剤例3

(イ) 化合物No4	20重量部
(ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド	20重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	10重量部
(ニ) キシレン	50重量部

以上のものを均一に混合、溶解して乳剤とする。

製剤例4

(イ) カオリン	68重量部
(ロ) リグニンスルホン酸ソーダ	2重量部
(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリールサルフェート	5重量部
(ニ) 微粉シリカ	25重量部

以上の各成分の混合物と、化合物No4とを4:

(ホ) ポリカルボン酸ナトリウム 5重量部
 (ヘ) 無水硫酸ナトリウム 42.8重量部
 を加え均一に混合、乾燥してドライフロアブル剤とする。

製剤例7

(イ) 化合物№10 5重量部
 (ロ) ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1重量部
 (ハ) ポリオキシエチレンの磷酸エステル 0.5重量部

(ニ) 粒状炭酸カルシウム 93.5重量部

(イ) ~ (ハ) を予め均一に混合し、適量のアセトンで希釈した後、(ニ) に吹付け、アセトンを除去して粒剤とした。

製剤例8

(イ) 化合物№7 2.5重量部
 (ロ) N-メチル-2-ピロリドン 2.5重量部
 (ハ) 大豆油 95.0重量部
 以上のものを均一に混合、溶解して微量散布剤

(ultra low volume formulation) とする。

製剤例9

(イ) 化合物№1 5重量部
 (ロ) N,N'-ジメチルホルムアミド 15重量部

(ハ) ポリオキシエチレンアルキルアリアル (aryl) エーテル 10重量部

(ニ) キシレン 70重量部

以上のものを均一に混合し乳剤とする。

特許出願人 石原産業株式会社

第1頁の続き

⑦発明者 吉田 潔 充 滋賀県草津市西波川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
 ⑦発明者 山元 一 浩 滋賀県草津市西波川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内
 ⑦発明者 森田 雅 之 滋賀県草津市西波川2丁目3番1号 石原産業株式会社中央研究所内